#### (19) 世界知的所有権機関 国際事務局



# 

(43) 国際公開日 2003 年7 月3 日 (03.07.2003)

**PCT** 

JP

# (10) 国際公開番号 WO 03/054945 A1

(51) 国際特許分類7: H01L 21/302 学園2丁目1番地 関西学院大学理工学部内 Hyogo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/12919

(74) 代理人: 梶良之, 外(KAJI,Yoshiyuki et al.); 〒532-0011 大阪府 大阪市 淀川区西中島5丁目14番22号

2002年12月10日(10.12.2002) (22) 国際出願日:

リクルート新大阪ビル Osaka (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(26) 国際公開の言語: 日本語

> (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ 特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特

2001年12月11日(11.12.2001) 特願 2001-377084

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 財団法

許(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

国際調査報告書

2001年12月11日(11.12.2001)

人新産業創造研究機構 (THE NEW INDUSTRY RE-

SEARCH ORGANIZATION) [JP/JP]; 〒650-0047 兵庫

県 神戸市 中央区港島南町 1 丁目 5-2 Hyogo (JP).

(72) 発明者; および

(30) 優先権データ:

特願 2001-377075

添付公開書類:

発明者/出願人 (米国についてのみ): 金子 忠 (75)昭 (KANEKO, Tadaaki) [JP/JP]; 〒669-1337 兵庫県 三田市 学園 3-1-A 2 1 0 Hyogo (JP). 浅岡 康 (ASAOKA, Yasushi) [JP/JP]; 〒669-1316 兵庫県 三田 市 上井沢 5 4 5 - 1 - 3 0 1 Hyogo (JP). 佐野 直克 (SANO, Naokatsu) [JP/JP]; 〒669-1337 兵庫県 三田市

2文字コード及び他の略語については、 定期発行される 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語 のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR ION BEAM FINE PATTERNING OF INORGANIC MULTILAYER RESIST, AND SEMICONDUC-TOR DEVICE, QUANTUM DEVICE, MICROMACHINE COMPONENT AND FINE STRUCTURE MANUFACTURED BY THE METHOD

(54) 発明の名称: 無機多層レジストのイオンビーム微細加工方法及びこの方法による半導体デバイス、量子デバイ ス、マイクロマシーンコンポーネント及び微細構造体

(57) Abstract: A method for ion beam fine patterning of an inorganic multilayer resist, which comprises forming, on the surface of a semiconductor substrate(X), an inorganic material (Y) layer capable of forming a thermally and chemically stable oxidized film layer preventing the oxidation of the substrate(X) and, forming, on the surface of the inorganic material(Y)layer, an inorganic material (Z) layer capable of forming a thermally unstable natural oxidation film preventing the oxidation of the inorganic material (Y) layer and a forced oxidation film which is weaker than the above (Y) layer but is chemically stable, implanting a metal ion in the presence of a naturally formed oxidized surface film being formed on the surface of the (Z) layer or under the irradiation of molecular oxygen, to thereby selectively substitute a stable forced oxidized film (Z') layer for the above naturally formed oxidized surface film, increasing the amount of the ion implanted, to form a thermally and chemically stable oxidized film (Y') layer on the above (Y) layer through propagation of an O ion from the above naturally oxidized film or the above forced oxidized film (Z') layer and through sputtering of (Z) layer, and then subjecting the surface of the above substrate (X) to a dry etching with good accuracy using a reactive etching gas, to the reby remove the above surface oxidized film exclusive of the part substituted with the above forced oxidized film (Z') layer or to thereby remove the above surface oxidized film exclusive of the part substituted with the above forced oxidized film (Z') layer or the above oxidized film (Y') layer, the (Z) layer, the (Y) layer and a part of the substrate(X).

#### (57) 要約:

# 明 細 書

無機多層レジストのイオンビーム微細加工方法及びこの方法による半 導体デバイス、量子デバイス、マイクロマシーンコンポーネント及び 微細構造体

5

10

#### 技術分野

本発明は、Si、SiC、 $GaAsを含むIn_xGa_{1x}As_yP_{1y}$ や  $A1_xGa_{1x}As_yP_{1y}$ 等の無機材料からなる半導体基板表面へのイオンビーム微細加工方法及びこの方法による半導体デバイス、量子デバイス及びマイクロマシーンコンポーネントに関するものである。

# 背景技術

近年、マイクロエレクトロニクスの中核をなすULSIの集積度の向上とともに、これら量子デバイスにおける回路パターンは微細化の一途をたどっている。このため、ナノ領域での微細加工技術の開発が盛んに行われている。

従来、これら量子デバイスの回路パターンの微細加工技術の代表的なものとしては、パターン転写方式の光リソグラフィーがある。この光リソグラフィー技術は、極紫外光やX線を用いることにより高精度 化を目指してはいるものの、高精度の微細なマスクを作製する必要がある。また、フォトレジストを用いるときの解像度の点で限界に近づきつつある。さらに、これら従来の方法からの拡張では開発コストも無視し得ないものになっており、新しい微細加工方法の開発が要望されている。

25 半導体デバイスの作製プロセスでは、絶縁膜や金属薄膜の不要部分 を、レジストパターン通りに高精度で取り除くための基礎技術として

、半導体結晶のエッチング法が広く採用されている。このエッチング 法のための手段として、ハロゲンガスを用いたドライエッチングの検 討も進められている。このドライエッチングは、超高真空中の比較的 清浄な雰囲気でエッチングを行うため、微細な量子デバイスの加工が 可能なものとして期待されている。

5

例えば、デバイス材料として代表的なS i については、フッ素および塩素系のハロゲンガスによるドライエッチングプロセスが検討されている。しかしながら、これまでのところ、このS i の場合についても、より微細な量子素子を作製するためのドライエッチングプロセスはいまだ完成していないのが実情である。そして、G a A s を含むG a  $_x$  I  $_{1-x}A$  s  $_y$  P  $_{1-y}$  や $_x$  G a  $_x$  A 1  $_{1-x}A$  s  $_y$  P  $_{1-y}$  等の化合物半導体についてもドライエッチングプロセスに関する報告は多いが、量子素子の作製を可能とする技術的手段についてはいまだS i 同様に、完成していない。

15 例えば、GaAsはSiに比べ電子の移動度が大きく、Siより高周波、高速の動作が可能な材料であって、資源の豊かさ、結晶の完全性等の点から工業規模の大きさで発展し、Siに代わり、その限界を克服する化合物半導体の1種としてその優れた性質と多様性で注目されているものである。またこのGaAs等の化合物半導体のエピタキシャル結晶技術として、分子線エピタキシャル成長(Molecular Beam Epitaxy:以下、MBEという。)法や、有機金属気相成長(Metal Organic Chemical Vapor Deposition:以下、MOCVDという。)法等の技術が進歩し、一様な結晶成長が可能になってきており、化合物半導体のデバイス材料としての重要度は増してきている。

25 そこで、本発明者は、化合物半導体等に対する従来のハロゲンガス によるドライエッチング方法の技術的限界を克服するドライエッチン

グ方法として、半導体結晶表面を臭素化物により一原子層単位でドライエッチングする方法を開発し、特開平8-321483号公報で開示している。

しかしながら、GaAs基板表面に精度良く回路パターンを形成するためには、前述の一原子層単位でドライエッチングする場合であっても、ドライエッチング用マスクを形成する必要があった。このドライエッチング用マスクは、前述したように、近年の、量子デバイスにおける回路パターンの微細化、複雑化に伴い、ドライエッチング用マスクの微細化は限界に近づきつつある。

10 また、SiやGaAs基板表面には、自然に $SiO_2$ 、 $As_2O_3$ 、 $As_2O$ 、GaO等の表面酸化膜が形成されており、ドライエッチング用マスクを形成するにあたり、これら表面酸化膜を除去する必要もあった。

本発明は、以上の問題点に鑑みなされたものであり、Si、SiC やGaAs等の無機材料からなる多層基板の表面酸化膜を予め除去する必要がなく、また、複雑で微細化された回路パターンを形成するためのドライエッチング用マスクを形成することなく、無機材料からなる多層基板表面に、量子デバイスに用いられる微細な2次元及び3次元の回路パターンを形成するイオンビーム微細加工方法を提供することを目的とする。

#### 発明の開示

25

前記課題を解決するための本発明の無機多層レジストのイオンビーム微細加工方法は、半導体基板Xの表面に、前記基板Xの酸化を防止し化学的にも熱的にも安定な酸化膜層を形成できる無機材料Y層を形成し、さらに、前記Y層表面に前記Y層の酸化を防止し熱的に不安定

な自然酸化膜又は前記 Y層よりも弱いが化学的に安定な強制酸化膜を形成できる無機材料 Z層を形成した後、前記 Z層表面に自然に形成されている表面自然酸化膜の存在又は酸素分子放射のもとでの金属イオン打ち込みにより、前記表面自然酸化膜を選択的に安定な強制酸化膜 Z'層に置換し、更にイオンの打ち込み量を増やし、前記自然酸化膜又は前記強制酸化膜 Z'層からのOイオンの伝播及び Z層のスパッタリングにより前記 Y層に熱的にも化学的にも安定な酸化膜 Y'層を生成させた後、前記基板 X表面を反応性エッチングガスにより精度よくドライエッチングし、前記強制酸化膜 Z'層及び前記酸化膜 Y'層に置換した部分以外の前記表面酸化膜、 Z層、 Y層及び基板 X の一部を除去するものである。

\*Pa以下程度の減圧下において、ドライエッチングして、化学的に安定なY'を残すことによって、無機材料である基板表面Xにマスクを使用することなく、任意の回路パターンを自在に形成することができる

5 なお、ここで、半導体基板 X となる無機材料としては、S i、S i C、G a A s e 含む G a e I e I e I e I e I e I e I e I e Y e G a e A e S e 含む e G a e I e I e I e I e Y e G a e A e S e 含む e E e X e S e S e S e C e A e S

また、本発明の無機多層レジストのイオンビーム微細加工方法は、 前記 Z 層の厚みを制御することによって前記 Y 層表面に形成される前 記酸化膜 Y '層の大きさを制御するものである。

15 無機材料 Z 層は、MB E 法や C V D 法によって形成されることが好ましい。原子層単位の厚みで制御されるからである。これによって、この Z 層の厚みによって Y 層へ伝播される O イオンの量を制御することができ、 Y 層表面に形成される酸化膜 Y '層の大きさが制御できる。

また、本発明の無機多層レジストのイオンビーム微細加工方法は、

20 前記金属イオンの注入量を制御することによって前記 Y 層表面に形成 される酸化膜 Y '層の大きさを制御するものである。

例えば、Ga等の金属イオンの注入量を制御することによって、Z 層表面に生成される強制酸化膜Z'層の大きさを制御することが可能と なる。これにより、このZ'層から伝播されるOイオン量を制御するこ とができ、Y層表面に形成される酸化膜Y'層の大きさを制御すること ができる。

また、本発明の無機多層レジストのイオンビーム微細加工方法は、 前記強制酸化膜Z'及び酸化膜Y'層に置換される部分の大きさ及び前記 ドライエッチングによる除去量を制御することによって前記基板表面 を、ネガ型、ポジ型のいずれにも加工することができるものである。

5 化学的に安定な Z'層及び熱的にも化学的にも安定な Y'層の形成される大きさを制御するとともに、エッチング量を制御することによって、基板 X表面を、ネガ型、ポジ型のいずれにも自在に加工することができる。このため、近年の量子デバイスに用いられる回路パターンのように、複雑化し、微細化した回路パターンにも対応が可能となる。

10 また、本発明の無機多層レジストのイオンビーム微細加工方法は、 前記反応性エッチングガスに、AsBr、AsBr<sub>2</sub>、AsBr<sub>3</sub>を用 いるものである。

原子層単位でのエッチングが可能となり、基板 X表面に任意の回路 パターンを自在に形成することができる。

15 また、本発明の無機多層レジストのイオンビーム微細加工方法は、Siウェハー基板表面にAl層を形成し、さらに、該Al層表面にSiアモルファス層を形成した後、該Siアモルファス層表面にイオンビームを任意の形状に選択吸収できるマスクを通して金属イオンを所要の形状に注入し、前記Siアモルファス層表面に自然に形成されている表面自然酸化膜の存在又は酸素分子放射のもとでの金属イオン打ち込みにより、前記表面自然酸化膜を選択的に強制酸化膜SixOyに置換させ、更にイオンの打ち込み量を増やし、前記強制酸化膜SixOyがあのOイオンの伝播及び前記Siアモルファス層のスパッタリングにより前記Al層の一部にAlxOyを生成させた後、前記Siウェハー基板表面を反応性エッチングガスにより一原子層単位でドライエッチングし、前記強制酸化膜SixOy及びAlxOyに置換した部分以外

の前記表面自然酸化膜、Siアモルファス層、A1層及びSiウェハー基板の一部を除去するものである。

Siウェハー基板表面に、A1層を、さらにその表面にSiアモル ファス層を形成する。このSiアモルファス層表面に所定のパターン が形成され、必要な部分以外の場所にはイオンビームを透過しないマ 5 スクを設置し、このマスクを介して金属イオンを前記Siアモルファ ス層表面に自然に形成されている表面自然酸化膜の存在又は酸素分子 放射のもとで照射する。すると、マスクに設けられているパターンを 通過した金属イオンによって、Siアモルファス層表面に自然に形成 10 されている表面自然酸化膜が選択的に化学的に安定な酸化層SiO。に 置換される。更にイオンの打ち込み量を増やすと、このSiO。からの Oイオンの伝播又はSiアモルファス層のスパッタリングによって、 A1層表面に化学的に安定なA1、O、、例えば、A1。O。が形成され る。そして、マスクを除去した後、Siウェハー基板表面に形成され たSiO<sub>2</sub>、及びA1<sub>x</sub>O<sub>v</sub>以外の部分のSiアモルファス層、A1層及 15 びSiウェハー基板の一部を10-8Pa以下程度の減圧下において、 ドライエッチングして、化学的に安定なAl。O。を残すことによって 、Si基板表面に任意の形状の構造やパターンを自在に形成すること ができる。なお、ここで、用いられる金属イオンとしては、比較的重 20 い金属であるGa等を使用することが好ましい。

ここで、Si基板表面に形成されるA1層は、MBE法又は化学気相蒸着法(Chemical Vapor Deposition:以下、CVDという。)或いは、MOCVD法によって形成されたものであることが好ましい。MBE法又はCVD法或いはMOCVD法によって形成されることで、

25 原子層単位で厚み制御を行うことが可能となるからである。A1層の 表面に形成されるSiアモルファス層も、MBE法又はCVD法或い

はMOCVD法によって形成されたものであることが好ましい。原子 層単位での厚み制御が可能であるため、第2層のA1層表面へのOイ オンの伝播量の正確な制御が可能となるからである。

また、本発明の無機多層レジストのイオンビーム微細加工方法は、 Siウェハー基板表面にA1層を形成し、さらに、前記A1層表面に 5 Siアモルファス層を形成した後、前記Siアモルファス層表面にイ オンビームを任意の形状に選択吸収できるマスクを通して金属イオン を所要の形状に注入した後に、前記マスクを取り除き、任意のイオン ビーム径、イオン電流密度に制御した金属イオンの集束イオンビーム 10 を前記Siアモルファス層表面に自然に形成されている表面自然酸化 膜の存在又は酸素分子放射のもとでの金属イオン打ち込みにより、前 記表面自然酸化膜を選択的に強制酸化膜Si、O、に置換させ、更にイ オンの打ち込み量を増やし、前記強制酸化膜SixOxからのOイオン の伝播及び前記Siアモルファス層のスパッタリングにより前記A1 15 層の一部にA1、O、を生成させた後、Siウェハー基板表面を反応性 エッチングガスにより一原子層単位でドライエッチングし、前記強制 酸化膜Si、O、及びA1、O、に置換した部分以外の前記表面自然酸化 膜、Siアモルファス層、A1層及びSiウェハー基板の一部を除去 するものである。

20 マスクを使用して金属イオンを照射した後に、マスクを取り除き、マスクを通過した金属イオンによって、形成された化学的に安定なSiO2、及び $A1_xO_y$ に対して金属イオンをさらに注入することによって、これらに注入されるイオンドーズ量を増加させ、形成される $A1_xO_y$ の大きさを制御することが可能となる。これによって、Siウェハー基板表面に部分的に集束イオンビームによる描画を効率よく行うことが可能となり、Siウェハー基板表面の全体に所定の微細加工を施

すとともに、部分的にも微細加工を行うことができる。

また、本発明の無機多層レジストのイオンビーム微細加工方法は、前記マスクを取り除いた後に表面自然酸化膜に打ち込む任意のイオンビーム径とイオン電流密度に制御した金属イオンの注入量を制御することによって、前記 $A_{x}O_{y}$ 層の一部をスパッタリングし、該 $A_{x}O_{y}$ のかる。

マスクを取り除いた後に、注入するイオンビームのビーム径及びイオン電流密度を制御する。そして、注入されるイオンが所定の濃度以上となるように、例えば、金属イオンビームをそのイオンビーム密度が、例えば6×10<sup>16</sup>(個/cm²)以上で注入する。これによって、マスクを用いた金属イオン注入で得られた形状に追加して微細加工形状を任意に形成することができる。このため、Siウェハー基板表面の全体と局部両方をミリオーダーからナノオーダーサイズの所定のパターンを有した微細構造体及び/又は電子回路を加工することが可能となる。

また、本発明の無機多層レジストのイオンビーム微細加工方法は、 20 前記Siアモルファス層の厚みを制御することによって、前記A1層 表面に形成されるA1、O、の大きさを制御できるものである。

MBE法又はCVD法或いはMOCVD法により、表面に形成されるSiアモルファス層の厚みを原子層単位で制御することで、第2層のA1層へのOイオンの伝播量を制御することができ、A1層表面に形成されるA1 $_{\rm x}$ O $_{\rm y}$ 層の大きさを制御することが可能となる。また、イオンビーム密度を例えば $_{\rm 6}$ ×10 $_{\rm 16}$ (個 $_{\rm 16}$ c m $_{\rm 2}$ )以上に増やすとス

パッタリングを起こす。そして、 $A1_xO_y$ 層とSi基板の一部を削り取り、マスクを用いたGaイオン注入で得られた形状に追加して微細加工形状を任意に形成することができるので、ミリオーダーからナノオーダーの広範囲の形状を自由に形成することができる。

- また、本発明の無機多層レジストのイオンビーム微細加工方法は、前記 $Si_xO_y$ 及び $Al_xO_y$ に置換される部分の大きさ及び前記ドライエッチングによる除去量を制御することによって前記Siウェハー基板表面を、ナノオーダーサイズのネガ型、ポジ型のいずれにも加工することができるものである。
- 10 化学的に安定な $Si_xO_y$ 及び $Al_xO_y$ の形成される大きさを制御するとともに、エッチング量を制御することによって、Siウェハー基板表面に形成される微細加工面積を自在に制御することが可能であり、Siウェハー基板表面を、ネガ型、ポジ型のいずれにも自在に加工することができる。このため、近年の量子デバイスに用いられる回路パターンのように、複雑化し、微細化した回路パターンにも対応が可能となる。

また、本発明の無機多層レジストのイオンビーム微細加工方法は、 前記反応性エッチングガスに、 $BiF_3$ 又は $XeF_2$ を用いるものであ る。

20 原子層単位でのエッチングが可能となり、Siウェハー基板表面に 任意の回路パターンを自在に形成することができる。

25

また、本発明に係る無機多層レジストのイオンビーム微細加工方法は、任意の形状に無機材料表面を加工することが可能であることから、半導体デバイス、量子デバイス、マイクロマシーンコンポーネント及び微細構造体の製作を可能とする。

#### 図面の簡単な説明

5

10

15

20

25

第1図は、本発明に係るイオンビーム微細加工方法の実施形態例を イオンドーズ量(イオン注入量)の違いによる形成過程の違いを説明 するための図である。第2図は、第1図に示すイオン注入後の基板表 面をドライエッチングした場合の断面模式図を示し、エッチング量が 少ない場合の断面模式図を示す図である。第3図は、第1図に示すイ オン注入後の基板表面をドライエッチングした場合の断面模式図を示 し、エッチング量が多い場合の断面模式図を示す図である。第4図は 、イオンビーム走査時のイオンドーズ量を説明するための図である。 第5図は、3次元の回路パターンの形成方法を説明するための図であ る。第6図は、3次元の格子状の回路パターンの例を示す図である。 第7図は、イオンビームを重ね合わせて行う微細加工の方法の一例を 示す図である。第8図は、Si基板に、本発明に係る無機多層レジス トのイオンビーム微細加工方法の実施形態の一例のマスクを使用して 広い面積の構造体全体にイオン注入する工程を説明するための図であ る。第9図は、第8図に示すマスクを使ったイオン注入の後で、マス クを取り除き、集束イオン描画法でイオンを任意の大きさ、電流密度 で注入して全体構造の形の加工や細部の微細加工も行う工程を説明す るための図である。第10図は、第8図に示すイオン注入後の基板表 面をドライエッチングした場合の断面模式図を示しSi基板までは削 らない状態を示す図である。第11図は、エッチング量が多い場合の 断面模式図を示す図であるエッチング量が多い場合Si基板の一部が 削られてAl。O。を乗せた回路と成っている状態を示す図である。 第 12図は、本発明に係るイオンビーム微細加工方法のイオンドーズ量 (イオン注入量)が異なる基板表面のAFM像を示す図である。第1

3 図は、S i 基板及びG a A s 基板表面に本発明に係るイオンビーム

微細加工方法を用いた場合のAFM像を示す図である。第14図は、マスクを使用した本実施形態の一例によるSiウェハー基板上の微細構造体のAFM像を示す図である。第15図は、量子細線の概念図を示す図である。

5

10

15

20

25

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、図面を参照しつつ本発明に係る無機多層レジストのイオンビーム微細加工方法の実施の形態の一例を説明する。第1図は、Gaイオンを打ち込んだ状態の断面模式図であり、第2図及び第3図は、原子層単位でドライエッチングをした場合の断面模式図であり、第2図はエッチング量の少ないもの、第3図はエッチング量の多いものを示している。

本発明に係る無機多層レジストのイオンビーム微細加工方法は、ま ず、Si、SiCや、GaAsを含むGa、In<sub>1-x</sub>As<sub>v</sub>P<sub>1-v</sub>基板X 1表面にMBE法やCVD法により任意の厚みに形成されたA1やA 1Asを含むGa,Al,-,As,P,-,等の無機材料Y層2、及びアモ ルファスSi層、GaAs層やInAs層を含むGaxIn<sub>1-x</sub>Asャ 5 P. ....層等の無機材料 Z 層 3 と積層する。そして、 Z 層 3 の表面に自然 に形成されているSiO。やAs。O。等の表面自然酸化膜4を除去する ことなく、この表面自然酸化膜4の表面に向ってイオンビーム径を0.  $5 \mu$  m以下、好ましくは0.  $3 \mu$  m以下、更に好ましくは0.  $1 \mu$  m 以下に絞った比較的重い金属からなるイオン、好ましくはGaイオン 10 5を真空中若しくは酸素供給の下で照射して、表面自然酸化膜4にイ オンを注入する。金属イオン5の注入により、表面自然酸化膜4のS iO<sub>2</sub>、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の酸化物は、ある注入量以下では化学的に安定した 酸化物であるSiO。、Ga。〇。等の強制酸化膜Z'層6に置換される (第1図(a)参照)。そして、金属イオン5の注入量あるいはZ層3の 15 厚みによって、Y層2に伝播する酸素の量又は2層のスパッタリング 量を制御でき、Y層2の表面にA1。O。等の酸化膜Y'層7が形成され る(第1図(b)参照)。これら化学的に安定な強制酸化膜Z'層6及び 酸化膜Y'層7は、ドライエッチング時のマスクの役割を果たす。また 、酸化膜 Y'層 7 のサイズは強制酸化膜 Z'層 6 の約 1 / 1 0 の大きさで 20 あるため、強制酸化膜 Z'層 6 のみが形成された場合に比べて、細かい パターニングが可能となる。このため表面を臭素化物により原子層一 層単位でドライエッチングし、強制酸化膜Z'層6及び酸化膜Y'層7に 置換された部分以外を除去する(第2図(b)参照)と、基板X1の 25 表面を所定の回路パターンとなるように加工することが可能となる。

表面自然酸化膜4の表面に照射する集東イオンビームは、第4図に

示すように、ビーム先端が円形をしている。このため、第4図(a)に示すように、表面自然酸化膜4上を一定速度で進めると、各部分で、イオンビーム5が重なり合う部分が形成される。このため、表面自然酸化膜4に注入されるイオンドーズ量は、第4図(b)に示すように、イオンビーム5の中心部付近ほどその量が多くなる。すなわち、表面自然酸化膜4に及ぼすイオン領域は、実際のイオンビーム5の径よりも小さくなり、その領域は、照射するイオンビーム径の2/3~1/2の大きさとできる。このため、表面自然酸化膜4表面には、イオンビーム5のイオンビーム径の2/3~1/2の太さの線のパターンを加工することが可能となる。

ここで、本実施形態例に係るドライエッチングによると、平坦性のよい表面を再現性よく得ることを可能としている。具体的には、例えば、臭素化物等からなる反応性エッチングガスによるエッチングでは、エッチングされていく原子が表面のステップ位置であって、表面の凹凸を構成しているステップを優先的に取り除くため、原子層を一層単位でエッチングすることができる。このような一層単位でのエッチングの結果、得られる表面はきわめて平坦性の高いものである。すなわち原子レベルで平坦な表面を得ることができる。さらにこの方法はへき開面である(110)面でも、面指数に関わらない同様なエッチングを可能としている。

このドライエッチングにおいては、反応性エッチングガスを用いて超高真空中で、たとえば $10^{-8}$  Pa レベルへの排気後、 $500\sim60$  0  $\mathbb{C}$ で $10^{-6}\sim10^{-5}$  Pa のガス分圧でのエッチャントガスの導入によりエッチングを実施することができる。ここで、エッチャントガスとして用いられる反応性エッチングガスとしては、好ましくは臭素との化合物、たとえばAsBr。がその代表的なものとして例示される。

もちろん、他種のものであってもよい。

5

25

このように、表面自然酸化膜 4 や、アモルファス S i 層、G a A s 層や I n A s 層を含む G a  $_x$  I n  $_{1-x}$  A s  $_y$  P  $_{1-y}$  層等の無機材料 Z 層 S 、 S A S 1 層や S A S 2 層を含む S a S 3 、 S 4 1 S 2 を原子層一層単位毎にエッチングすることが可能であるため、 S 4 2 S 6 S 6 S 6 S 7 S 7 S 7 S 8 S 7 S 8 S 9 S

10 第1図(a)は、金属イオン5がある所定量注入され、表面自然酸化膜4の一部にのみ強制酸化膜Z'層6が形成された状態を示している

この状態で、反応性エッチングガスとして、例えば、臭素化物ガスを用いて超高真空中で、例えば $10^{-8}$  P a レベルへの排気後、500 15 ~600  $\mathbb{C}$ で $10^{-6}$  ~ $10^{-5}$  P a のガス分圧でのエッチャントガスの導入によりドライエッチングを行ったものを第2 図(a)に示す。エッチング量を制御することによって、第2 図(a)に示すように、Siあるいは、G a A s や I n A s を含むG a  $_x$  I  $_{1-x}$  A s  $_y$  P  $_{1-y}$  等の基板  $_x$  1 表面を、強制酸化膜 $_x$  2 層 6 に置換された部分を残した凸状に加工することが可能となる。

さらに、エッチングを行うと、強制酸化膜 Z'層 6 に置換された部分 もエッチングされ、第 3 図 (a) に示すように、平坦な面となる。

第1図(b)は、金属イオン5の注入量がある所定の注入量を超えた場合について示している。第1図(b)に示すように、金属イオン5の注入量がある所定の注入量を超えると強制酸化膜Z'層6はスパッタリングされ金属イオンは無機材料Z層3に侵入し、この無機材料Z

層3に金属イオンが注入された金属イオン侵入領域8が形成される。この金属イオン侵入領域8のOイオンがA1層やA1A5層等の無機材料Y層2に到達し、この無機材料Y層2の表面にA1 $_2$ O3</sub>等の酸化膜Y7層7が形成される。このとき、A1 $_3$ 5名む無機材料Y8層2の表面に形成される酸化膜Y7層7は、無機材料Y8層2の表面に形成される酸化膜Y7層7は、無機材料Y8層2の表面に形成される酸化膜Y7層7は、無機材料Y8層2の表面に形成される酸化点Y8層7は、無機材料Y8層2の表面に形成される酸化点Y9層7は、無機材料Y8層3の厚みによって制御される。

5

10

15

20

25

この状態で、ドライエッチングを行い、そのエッチング量が少ないものを第2図(b)に示す。エッチング量が少ない場合、表面自然酸化膜4に形成された強制酸化膜2'層6及び無機材料Y層2表面に形成された酸化膜Y'層7がマスクとして作用する。金属イオンが侵入したイオン侵入領域8は、アモルファス化され、イオンが侵入していない無機材料2層3に比べ大きなエッチング速度を示す。このため、ドライエッチングを行うと、これら強制酸化膜2'層6及び酸化膜Y'層7以外の部分がエッチングされるとともに、中央に深い溝9が形成された凸状部が基板X1表面に形成される。

さらに、エッチングを行うと、第3図(b)に示すように、 $A1_2O$ 37部分以外がエッチングされ、基板1上に凸状部が形成される。

また、第1図(c)に示すように、表面自然酸化膜4にさらに金属イオンを注入していくと、表面に形成されている表面自然酸化膜4が強制酸化膜2'層6に置換していくが、強制酸化膜2'層6へ置換されるものにも金属イオンの濃度限界があり、ある一定量以上の金属イオンが注入されると、強制酸化膜2'層6が金属イオンによってスパッタリングされ、幅広の溝9が形成される。この場合、さらにOイオンが無機材料Y層2表面に伝播されやすくなり、無機材料Y層2表面に酸化膜Y'層7が広い範囲で形成される。

この状態で、エッチングを行うと、エッチング量が少ない場合は、

第2図(c)に示すように、幅広の溝9を有した凸状部が基板X1上に形成される。また、エッチング量を多くすることによって、第3図(c)に示すように、酸化膜Y'層7部分以外がエッチングされ、基板X1上に凸状部が形成される。

さらに、注入する金属イオン5量を増やしていくと、第1図(d) 5 に示すように、無機材料 Z 層 3 がアモルファス化される範囲が拡大し て、金属イオン5によってスパッタリングされる。また、無機材料Y 層2表面に形成される酸化膜Y'層7も、金属イオンによってスパッタ リングされ、溝10が形成される。この基板X1の表面を、前述同様 10 に反応性エッチングガスを用いて超高真空中で、たとえば10-8Pa レベルへの排気後、500~600℃で10<sup>-6</sup>~10<sup>-5</sup>Paのガス分 圧でのエッチャントガスの導入によりドライエッチングを行うと、表 面に幅広の深い溝9を有するとともに、底部にも溝10が形成された 凸状部を加工することができる(第2図(d)参照)。また、エッチン 15 グ量を多くすることによって、第3図(d)に示すように、酸化膜Y' 層7部分以外がエッチングされ、基板X1上に溝10を有する凸状部 が形成される。

さらに、注入する金属イオン5量を増やしていくと、第1図(e)に示すように、無機材料 Z 層 3 がアモルファス化される範囲が拡大し 20 て、金属イオン5によってスパッタリングされる。また、無機材料 Y 層 2 も同様にアモルファス化される範囲が拡大し金属イオン5によってスパッタリングされ、深い V 字溝 1 1 が表面に形成される。この基板 1 の表面を、前述同様に反応性エッチングガスを用いて超高真空中で、たとえば 1 0 - 8 P a レベルへの排気後、5 0 0 ~ 6 0 0 ℃で 1 0 - 6 ~ 1 0 - 5 P a のガス分圧でのエッチャントガスの導入によりドライエッチングを行うと、無機材料 Z 層 3 のアモルファス化された部分等が

エッチングされ、第2図 (e) に示すように、強制酸化膜 Z '層 6 によるマスク下がエッチングされ、幅広の溝 9 が形成されるとともに、底部に幅広で深い溝 1 0 を有する凸状部を加工することができる。また、エッチング量を多くすることによって、第3図 (e) に示すように、酸化膜 Y '層 7 部分以外がエッチングされ、基板 X 1 上に溝 1 0 を有する凸状部が形成される。

5

このように、SiあるいはGaAsやInAsを含むGa、In1-v AsyP<sub>1-v</sub>等の無機材料の基板X表面に、A1層、A1As層を含む GaxAl<sub>1-x</sub>As<sub>v</sub>P<sub>1-v</sub>層等の無機材料Y層及びGaAsやInAs を含むGaxIn<sub>1-x</sub>As<sub>v</sub>P<sub>1-v</sub>等の無機材料Z層を積層する。そして 10 、この無機材料 Z層の表面に自然に形成されている As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の表面 自然酸化膜を除去することなく、この表面自然酸化膜にGa等の重い 金属のイオンを注入することで、表面に化学的に安定な酸化膜、さら には金属イオンの注入量及び無機材料Z層の厚さを調節することによ ってA1層やA1As層を含むGa、A11-xAs、P1-v層等の無機材 15 料ソ層表面にA1,0,等の酸化膜ソ層を形成することが可能となる。 そして、注入する金属イオン量を制御することによって反応性エッチ ングガスによるドライエッチング後の基板Xの表面をネガ型、ポジ型 のいずれにも加工することが可能となる。また、Gaイオン注入時に 20 所定の回路パターンとなるように基板Xの表面をイオンビームで描画 することによって、容易に任意の回路パターンを再現性良く加工する ことができる。これによって、半導体デバイスはもちろんであるが、 波長弁別デバイス、マイクロマシニングやマイクロコンポーネント等

**25** また、Al層やAlAs層を含むGa<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>As<sub>y</sub>P<sub>1-y</sub>層等の無 機材料Y層と、アモルファスSi層、GaAs層やInAs層を含む

の微細加工、量子ワイヤー等へ応用が可能となる。

 $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ 層等の無機材料 Z層が積層されているため、イオン注入によって形成される化学的に安定な異なる酸化膜を形成することが可能となり、従来のように 2 次元的な回路パターンの設計のみならず、設計の自由度が広がり、 3 次元的に回路パターンを設計することも可能となる。

5

10

15

20

25

3次元の回路パターンを形成させる手段の一つとして、例えば、図5に示すように、可変ドーズ量ビームを用いた空間変調マスクを形成する方法がある。このとき、ドーズ量の調整及びビーム照射位置を制御することで、第6図(a)乃至(c)に示すようなパターンの形成が可能となる。

また、Gaイオンビームの位置精度は10nmの単位で制御可能であるため、例えば、第7図に示すようにイオンビームを重ね合わせることによって更に微細な回路パターン等の加工も可能となる。なお、本実施形態例では、Gaイオンを例示して説明してきたが、基板表面に注入するイオンは、Gaイオンに限定されるものではなく、他の金属からなるイオンを用いることも可能である。

次に、Siウェハー基板表面にマスクを使用した場合の本発明の無機多層レジストのイオンビーム微細加工方法の実施形態の一例を説明する。第8図は、マスクを使ってイオンをシャワー状に打ち込んだ状態の断面模式図であり、第9図は、マスクを外してイオンを細く集束させて場所により注入量を変えて打ち込んだ状態の断面模式図であり、第10図は原子層単位でドライエッチングをした場合の断面模式図である。第11図は第10図よりエッチング量の多いものを示している。ここで、用いられるイオンとしては、比較的重い金属のイオンであれば特に限定されるものではなく、一般に、よく使用されているGaイオンが、既存の設備をそのまま利用できることなどから好ましい

第8図において、21はSiウェハー基板であり、22はSiウェハー基板21表面にMBE法又はCVD法或いはMOCVD法により形成されたA1層を示し、23はA1層22の表面にMBE法又はCVD法或いはMOCVD法により形成されたSiアモルファス層であり、24はSiアモルファス層23の表面に自然に形成されているSiO2等の表面自然酸化膜であり、25はマスクを示し、26は金属イオンとして使用するGaイオンを示す。

5

ここで、マスク25としては、金等の金属が例示できるが、照射するイオンによって適宜選択することが好ましい。また、マスク25は、一枚のマスク上に任意のパターンが加工されたものや、複数のマスクを組み合わせて所定のパターンが形成できるようにしたもの及び複数のマスクでイオン照射を繰り返して所定のパターンを形成できるようにしたものであってもよい。

- 15 本実施形態例においては、まず、Siウェハー基板21表面にMB E法またはCVD法により任意の厚みにA1層22を形成する。この A1層22の表面にSiアモルファス層23を積層する。そして、その表面に自然に形成されているSiO2等の表面自然酸化膜24を除去することなく、この表面自然酸化膜24上に所定のパターンが形成されてマスク25を設置し、真空中でGaイオンビーム26をマスク25を介して照射する。このとき、Gaイオンビーム26は、シャワー状に表面全体に照射するようにしてもよいし、あるいは、集束させた Gaイオンビーム26を一定速度で走査させて表面全体を照射するようにしてもよい。
- **25** G a イオンビーム 2 6 の注入により表面自然酸化膜 2 4 には、化学的に安定な酸化物である S i O  $_2$  層 2 7 が生成される。そして、S i O

5

いる。

第9図は第8図のマスク25を使ったGaイオンビーム26の注入

0後にマスク25を取り除き、真空中でGaイオンの集東イオンビーム29を注入した状態を示す。この時Gaイオンの集東イオンビーム29は、(a)はイオン注入量が6×10<sup>13</sup>(個/cm²)、(b)は6×10<sup>15</sup>(個/cm²)、(c)は6×10<sup>16</sup>(個/cm²)、(d)と(e)は6×10<sup>17</sup>(個/cm²)である。ここで、第9図(e)は、マスク25を通過して既にGaイオンビーム26の照射を受けた場所に追加してGaイオンの集東イオンビーム29を照射した例を示して

ここで、G a イオンの集東イオンビーム 2 9 は、径を 0 . 5 μ m以下、好ましくは 0 . 3 μ m以下、更に好ましくは 0 . 1 μ m以下に絞っていることが好ましい。また、このG a イオンの集東イオンビーム9はビーム先端が円形をしている。このため、表面自然酸化膜 2 4 上を一定速度で走査すると、各部分で、イオンビームが重なり合う部分が形成される(第 4 図参照)。このため、表面自然酸化膜 4 に注入されるイオン注入量は、G a イオンの集東イオンビーム 2 9 の中心部付近ほどその量が多くなる。すなわち、表面自然酸化膜 2 4 に及ぼすイオン領域は、実際のG a イオンの集東イオンビーム 2 9 の径よりも小さ

くなり、その領域は、照射する集束イオンビーム径の $2/3\sim1/2$ の大きさとできる。このため、表面自然酸化膜24表面には、Gaイオンの集束イオンビーム9のイオンビーム径の $2/3\sim1/2$ の太さの線のパターンを加工することが可能となる。

Gaイオンの集束イオンビーム29を真空中で照射して、表面自然 5 酸化膜24に注入すると、表面自然酸化膜24はある注入量以上では 化学的に安定した強制酸化物SiO。27に置換される(第9図参照) 。そして、Gaイオンの集束イオンビーム29の注入量とSiアモル ファス層23の厚みによって、SiO,27のOイオンによってSiア モルファス層23にGaイオンが注入されたイオン侵入領域32が形 10 成される。そしてさらにGaイオンの集東イオンビーム29の注入量 が増加すると、SiO<sub>2</sub>27のOイオンがこのイオン侵入領域32を経 てA1層22に伝播し、又はSiアモルファス層23がスパッタリン グされ、A1層22に形成されるA1。〇。層28の大きさが制御され 15 る(第9図参照)。この化学的に安定なSiO,層27とA1,O,層2 8は、ドライエッチング時のマスクの役割を果たす。また、A1。O。 層28のサイズはSiO。層27の約1/10の大きさであるため、細 かいパターニングが可能となる。このため表面を反応性エッチングガ スにより原子層一層単位でドライエッチングしSiO2層27とA12 O<sub>3</sub>層28に置換された部分以外を除去する(第3図参照)と、Siウ 20 エハー基板21の表面を所定のナノオーダーサイズの回路パターンと なるように加工することが可能となる。ここで、使用できる反応性エ ッチングガスとしては、BiF<sub>3</sub>又はXeF<sub>2</sub>を用いることができる。

ここで、本実施形態例に係るドライエッチングによると、平坦性の 25 よい表面を再現性よく得ることを可能としている。具体的には、反応 性エッチングガスによるエッチングでは、エッチングされていく原子

が表面のステップ位置の原子であって、表面の凹凸を構成しているステップを優先的に取り除くため、原子層を一層単位でエッチングすることができる。このような一層単位でのエッチングの結果得られる表面はきわめて平坦性の高いものである。すなわち原子レベルで平坦な 表面を得ることができる。さらにこの方法はへき開面である(110)面でも、面指数に関わらない同様なエッチングを可能としている。このため、SiやA1結晶の表面は(100)、(110)、(111)のいずれの面でも面指数によらず一層単位でのエッチングが可能となる。

10 このドライエッチングにおいては、反応性エッチングガスを用いて 超高真空中で、たとえば $10^{-8}$  P a レベルへの排気後、 $500\sim60$  $0^{\circ}$ で $10^{-6}\sim10^{-5}$  P a のガス分圧でのエッチャントガスの導入に よりエッチングを実施することができる。ここで、エッチャントガス としては、B i F<sub>8</sub> 又はX e F<sub>2</sub> がその代表的なものとして例示される 15 。もちろん、他種のものであってもよい。

第10図はドライエッチングにより表面自然酸化膜24とSiアモルファス層23、A1層22及びイオン侵入領域32を取り除いた状態であり、Siウェハー基板21上の所定の場所にSiO2層27とA12O3層28が形成された状態を示す。第11図は第10図のドライエッチングを更に進めた状態を示し、この場合はSiウェハー基板21の一部がエッチングされてA12O3層28とSiウェハー基板21が凸状に形成されている状態を示す。

20

25

第10図において、Aはマスクを通過したイオンによってA1 $_2$ O $_3$  層28が形成されたものであり、別途イオンを注入することなく、ドライエッチングを行った部分である。これによって、第10図及び第11図に示すように、幅広の凸部を設けることが可能となる。また、

第10図及び第11図における a  $\sim$  d 部は、前述したように、イオン注入量が異なるものであり、イオン注入量が多くなるにしたがって、ドライエッチング後における形態の変化を示すものである。また、第10図及び第11図における e 部は、マスクを通過したイオンによってA  $1_2$ O  $_3$ 層 2 8 が形成された部分にさらにイオンを注入したものである。

5

25

第10図において、a部はイオン注入量を少なくすることによって 、表面自然酸化膜4が強制酸化物SiO。層27に置換されてドライエ ッチングで形成された凸状の細線を示している。b部は、Siアモル 10 ファス層23にGaイオンが注入されたイオン侵入領域32が形成さ れ、OイオンがA1,O3層28を形成させて、SiO3層27の中心部 に溝30ができた凸状の細線を示している。また、c部はイオン注入 量が過多となり、イオンによって表面に形成されたA 1。O 。層 2 8 の 中央部がスパッタリングされ、V字溝31が形成されるとともに、そ 15 の中央部分に幅広の溝30が形成されているものを示している。d部 はさらにイオン注入量が多くなり、Siウェハー基板21の一部をも スパッタリングによって加工され、幅広の溝33が形成されているも のを示す。また、第11図は、前述のように、さらにドライエッチン グを進めた状態を示しており、a部はエッチングにより、SiO。層2 20 7、及びその下のSiアモルファス層23とA1層22が溶出し、A  $1_{2}O_{3}$ 層 2 8 を表面に有した微細なパターンが形成された。

このように、マスクを使用するとともに、注入するGaイオンの集 東イオンビーム9の量を制御することによって、ミリオーダーサイズ からナノオーダーサイズのネガ型、ポジ型の微細加工をSiウェハー 基板上に自在に施すことが可能となる。

さらに、表面自然酸化膜24やSiアモルファス層23、A1層2

2を原子層一層単位毎にエッチングすることが可能であるため、イオ ンの注入によって形成される化学的に安定な酸化物をドライエッチン グ時のマスクとして、高アスペクト比で微細寸法の構造体を再現性良 く且つ容易に形成することが可能となる。

また、Si基板表面に、Al層及びSiアモルファス層を積層し、 Siアモルファス層の表面に自然に形成されているSiO2等の表面自 然酸化膜を除去することなく、該表面自然酸化膜にG a イオンを注入 することで、化学的に安定なSiO。を形成し、さらにはGaイオン注 入量及びSiアモルファス層の厚さを調節することによって下部層の 10 A1層表面にA1,O<sub>3</sub>を形成することが可能となる。そして、注入す るGaイオン量を制御することによって反応性エッチングガスによる ドライエッチング後のSiウェハー基板表面のドライエッチングマス クをネガ型、ポジ型のいずれにも加工することが可能となる。また、 Gaイオン注入時に所定の回路パターンとなるようにSiウェハー基 15 板表面をイオンビームでマスキングによる照射とマスク無しでの描画 を組み合わせることによって、容易に任意の回路パターンを再現性良

5

20 また、A1層とSi層が積層されているため、イオン注入によって 形成される化学的に安定な原子サイズの異なるマスクを形成すること が可能となり、従来のように2次元的な回路パターンの設計のみなら ず、設計の自由度が広がり、3次元的に回路パターンを設計すること も可能となる。

ーネント等の微細加工、量子ワイヤー等へ応用が可能となる。

く加工することができる。これによって、半導体デバイスはもちろん

であるが、波長弁別デバイス、マイクロマシニングやマイクロコンポ

25 なお、本発明に係る無機多層レジストのイオンビーム注入リソグラ フィーによるSi半導体微細構造体の加工方法は、前述の実施形態例

に限定されるものではなく、Si ウェハー基板表面に形成され、Si ウェハー基板の酸化を防止する役割をするA1 層を $Ga_xA1_{1-x}As_yP_{1-y}$  層にすることも可能である。また、Si アモルファス層に変えて $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$  層とすることもできる。また、Si ウェハー基板表面に無機材料を多層に積層するだけでなく、一部を単層とすることによって、より複雑な三次元構造の微細構造体に加工することが可能となる。

5

以上のように、Siウェハー基板表面に積層されているA1層及びSiアモルファス層の表面に形成されている表面自然酸化膜に金属イ10 オンを注入することによって、反応性エッチングガスによってエッチングされない化学的に安定なマスクとなるSiO2やA12O3の微細なパターンを形成することができる。さらに、金属イオンの注入量を制御することによって、Si基板表面に形成されるパターンをポジ型、ネガ型のいずれにも加工することが可能となる。また、安定性の異なるマスクを形成することが可能となるため、2次元だけでなく、3次元的な回路パターニングの設計も可能となる。このため、種々の半導体デバイスや、多様な量子デバイス特性を活かした素子、量子細線、量子箱、また、回折格子やマイクロマシーンコンポーネントの製作が可能となる。

第12図は、イオンビームを重ね合わせるように描画することによってA1層へ伝搬するイオンドーズ量を調整することができ、Si基板表面に凸部又は凹部が形成できる一例として、Si基板表面の原子間力顕微鏡(以下、AFMという。)像を示す。第12図(a)に示すものは、Siアモルファス層の厚みを厚くすることで凸部が形成されたもの、第12図(b)は、Siアモルファス層の厚みを第12図(a)のものよりも薄くすることでイオンドーズ量を多くし、凹部が

形成されたものである。このように、イオンドーズ量に対して非常に 敏感に反応するため、Siアモルファス層の厚みを制御したり、イオ ン照射量を制御することで、イオンドーズ量を調整することによって 、表面形状を自在に設計することが可能となる。

5 以下、実施例によって本発明を更に具体的に説明する。

# (実施例1)

無機材料基板 X として S i 基板を用い、 S i 基板表面にMB E 法によって無機材料 Y 層として厚さ 3 n mの A 1 A s 層と、無機材料 Z 層として厚さ 3 0 n mの G a A s 層を形成する。そして、G a A s 層表 10 面に自然に形成されている A s 2 O 3 等の表面自然酸化膜の表面に向ってイオンビーム径を 0.1 μ mに絞った G a イオンを真空中で 6 × 1 0 <sup>16</sup> 個 / c m²、加速電圧 3 0 k V で照射して、表面自然酸化膜に G a イオンを注入する。 G a イオン注入後、超高真空装置に設置し、10 <sup>8</sup> P a レベルへ排気後、500~600℃で10<sup>-6</sup>~10<sup>-5</sup> P a のガス分圧での A s B r 3 ガスを導入してエッチングを行う。

第13図(a)に、その表面のAFM像を示す。第13図(a)に示すように、GaAs 基板表面には、 $AsBr_3$  ガスによってエッチングされなかったGa イオンが注入されて表面酸化膜が $Ga_2O_3$  に置換された部分が凸状に形成されているのが観察できる。

#### 20 (実施例2)

 $Ga イオンの注入量を<math>6 \times 10^{17}$ 個 $/cm^2$ とし、照射した以外、実施例1と同様にして、 $Ga イオンを注入した後、表面を<math>AsBr_3$ ガスでドライエッチングをおこなった。

第13図(b)に、その表面のAFM像を示す。第13図(b)に 25 示すように、Si基板表面には、深い溝の凹状のパターンが形成され ているのが観察できる。

# (実施例3)

無機材料基板XとしてGaAs基板を用い、GaAs基板表面にMBE法によって無機材料Y層として厚さ30nmのAlAs層と、無機材料Z層として厚さ300nmのGaAs層を形成する。そして、

5 GaAs層表面に自然に形成されているAs<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の表面自然酸化膜の表面に向ってイオンビーム径を0.1 μmに絞ったGaイオンを真空中で6×10<sup>16</sup>個/cm<sup>2</sup>、加速電圧30kVで照射して、表面自然酸化膜にGaイオンを注入する。Gaイオン注入後、超高真空装置に設置し、10<sup>-8</sup>Paレベルへ排気後、500~600℃で10<sup>-6</sup>~1
 10 0<sup>-5</sup>Paのガス分圧でのAsBr<sub>3</sub>ガスを導入してエッチングを行う。

第13図(c)に、その表面のAFM像を示す。第13図(c)に示すように、GaAs基板表面には、AsBr<sub>3</sub>ガスによってエッチングされなかったGaイオンが注入されて表面酸化膜がGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に置換された部分が凸状に形成されているのが観察できる。

# 15 (実施例4)

25

 $Ga イオンの注入量を<math>6 \times 10^{17}$ 個 $/cm^2$ とし、照射した以外、実施例3と同様にして、 $Ga イオンを注入した後、表面を<math>AsBr_3$ ガスでドライエッチングをおこなった。

第13図(d)に、その表面のAFM像を示す。第13図(d)に 20 示すように、GaAs基板表面には、深い溝を有した凸状のパターン が形成されているのが観察できる。

以上のように、半導体基板となる無機材料基板Xの表面に基板Xの 酸化を防止し、エッチング時の強いマスクとして働く無機材料Y層、 無機材料Y層の酸化を防止するZ層を積層し、無機材料Z層の表面に 形成されている表面自然酸化膜に金属イオンを注入することによって 、臭素化物等の反応性エッチングガスによってエッチングされない化

学的に安定なマスクとなる $A1_2O_3$ 及び $Ga_2O_3$ 又は $SiO_2$ 等の酸化膜Y'層、Z'層を形成することができる。さらに、金属イオンの注入量を制御することによって、基板X表面に形成されるパターンをポジ型、ネガ型のいずれにも加工することが可能となる。また、基板Xとしては、無機材料であれば特に制限はなく、例えば、半導体基板として一般的に使用されているSiやGaAsにおいては、その表面に任意の形状に微細加工を行うことができる。

また、所定の大きさに微細加工することが可能となるため、2次元だけでなく、3次元的な回路パターニングの設計も可能となる。この ため、種々の半導体デバイスや、多様な量子デバイス特性を生かした素子、例えば、第15図に示す量子細線、量子箱、また、回折格子やマイクロマシーンコンポーネントの製作が可能となる。

(実施例5)

5

Si基板表面にMBE法によって厚さ20nmのA1層と、厚さ3 15 OnmのSiアモルファス層を形成する。そして、Siアモルファス . 層表面に自然に形成されているSiO。等の表面自然酸化膜の表面に向 って、開口径100μm厚み500μmに所定のパターンにパターニ ングされたマスクをLIGAの製法で作製し、SiCの枠に取り付け て金の薄板状のマスクとしてSi基板上に設置してマスキングを行い 20 Gaイオンを6×10<sup>15</sup> (個/cm²)、加速電圧30kVでシャワー 状に照射して表面酸化層にGaイオンを注入する。そして、マスクを 取り外した後に、イオンビーム径を 0. 1 μ mに絞ったGaイオンを 同じく真空中で6×10<sup>15</sup>個/cm<sup>2</sup>、加速電圧30kVで照射して、 表面自然酸化膜にGaイオンを注入する。Gaイオン注入後、超高真 25 空装置に設置し、10<sup>-8</sup> P a レベルへ排気後、600~700℃で1  $0^{-6} \sim 10^{-5} P$  a のガス分圧での B i F 。ガスを導入してエッチング

を行った。

5

第14図にSiウェハー基板表面のAFM像を示す。第14図に示すように、マスクを取り除いた後、部分的にイオンビームを注入することで、局所的に溝を形成できるなど、所定形状の高アスペクト比の微細構造物を比較的容易にSiウェハー基板表面に形成することが可能となる。

### 産業上の利用可能性

以上詳しく説明した通り、この発明により、無機材料からなる基板表面に、無機材料からなるレジスト層を積層し、その表面に自然に形成される表面自然酸化膜を除去することなく、その表面自然酸化膜に金属イオンを注入することによって、化学的に安定な酸化物を形成し、原子層単位でエッチングを行うことによって、基板表面に形成されるパターンをポジ型、ネガ型のいずれにも加工することが可能となる。また、原子サイズの異なる酸化物を形成することができるため、回路パターンの設計の自由度が広がり、多様な量子デバイス特性を生かした有用な素子、例えば量子細線、量子箱、回折格子、マイクロマシンの実現も可能となる。

#### 請 求 の 範 囲

- 1. 半導体基板 X の表面に、前記基板 X の酸化を防止し化学的にも熱 的にも安定な酸化膜層を形成できる無機材料Y層を形成し、さらに、 前記Y層表面に前記Y層の酸化を防止し熱的に不安定な自然酸化膜又 は前記Y層よりも弱いが化学的に安定な強制酸化膜を形成できる無機 5 材料 Z 層を形成した後、前記 Z 層表面に自然に形成されている表面自 然酸化膜の存在又は酸素分子放射のもとでの金属イオン打ち込みによ り、前記表面自然酸化膜を選択的に安定な強制酸化膜ス'層に置換し、 更にイオンの打ち込み量を増やし、前記自然酸化膜又は前記強制酸化 膜2'層からのOイオンの伝播及び2層のスパッタリングにより前記Y 10 層に熱的にも化学的にも安定な酸化膜Y'層を生成させた後、前記基板 X表面を反応性エッチングガスにより精度よくドライエッチングし、 前記強制酸化膜Ζ'層及び前記酸化膜Υ'層に置換した部分以外の前記表 面酸化膜、 Z層、 Y層及び基板 X の一部を除去する無機多層レジスト のイオンビーム微細加工方法。 15
  - 2. 前記 Z層の厚みを制御することによって前記 Y層表面に形成される前記酸化膜 Y'層の大きさを制御する請求の範囲第1項に記載の無機多層レジストのイオンビーム微細加工方法。
- 3. 前記金属イオンの注入量を制御することによって前記Y層表面に 20 形成される酸化膜Y'層の大きさを制御する請求の範囲第1項に記載の 無機多層レジストのイオンビーム微細加工方法。
  - 4. 前記強制酸化膜 Z'層及び酸化膜 Y'層に置換される部分の大きさ及び前記ドライエッチングによる除去量を制御することによって前記基板表面を、ネガ型、ポジ型のいずれにも加工することができる請求の範囲第 1 項に記載の無機多層レジストのイオンビーム微細加工方法。
  - 5. 前記反応性エッチングガスに、AsBr、AsBr<sub>2</sub>、AsBr<sub>3</sub>

を用いる請求の範囲第1項に記載の無機多層レジストのイオンビーム 微細加工方法。

6. Siウェハー基板表面にA1層を形成し、さらに、前記A1層表 面にSiアモルファス層を形成した後、前記Siアモルファス層表面 にイオンビームを任意の形状に選択吸収できるマスクを通して金属イ オンを所要の形状に注入し、前記Siアモルファス層表面に自然に形 成されている表面自然酸化膜の存在又は酸素分子放射のもとでの金属 イオン打ち込みにより、前記表面自然酸化膜を選択的に強制酸化膜S ixOvに置換させ、更にイオンの打ち込み量を増やし、前記強制酸化 膜SixOxからのOイオンの伝播及び前記Siアモルファス層のスパ ッタリングにより前記A1層の一部にA1 $_{x}O_{y}$ を生成させた後、前記 Siウェハー基板表面を反応性エッチングガスにより一原子層単位で ドライエッチングし、前記強制酸化膜Si,O,及び前記Al,O,に置 換した部分以外の前記表面自然酸化膜、Siアモルファス層、A1層 15 及びSiウェハー基板の一部を除去する無機多層レジストのイオンビ ーム微細加工方法。

5

10

20

25

7. Siウェハー基板表面にAl層を形成し、さらに、前記Al層表 面にSiアモルファス層を形成した後、前記Siアモルファス層表面 にイオンビームを任意の形状に選択吸収できるマスクを通して金属イ オンを所要の形状に注入した後に、前記マスクを取り除き、任意のイ オンビーム径、イオン電流密度に制御した金属イオンの集東イオンビ ームを前記Siアモルファス層表面に自然に形成されている表面自然 酸化膜の存在又は酸素分子放射のもとでの金属イオン打ち込みにより 、前記表面自然酸化膜を選択的に強制酸化膜Si、〇、に置換させ、更 にイオンの打ち込み量を増やし、前記強制酸化膜SixOxからのOイ オンの伝播及び前記Siアモルファス層のスパッタリングにより前記

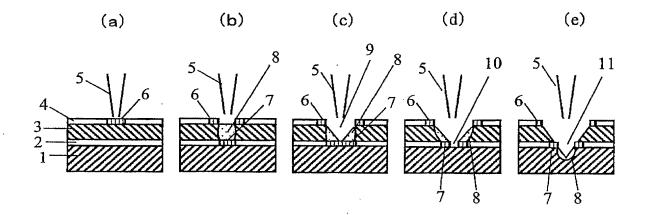
A1層の一部に $A1_xO_y$ を生成させた後、Siウェハー基板表面を反応性エッチングガスにより一原子層単位でドライエッチングし、前記強制酸化膜 $Si_xO_y$ 及び $A1_xO_y$ に置換した部分以外の前記表面自然酸化膜、Siアモルファス層、A1層及びSiウェハー基板の一部を除去する無機多層レジストのイオンビーム微細加工方法。

- 8. 前記マスクを取り除いた後に表面自然酸化膜に打ち込む任意のイオンビーム径とイオン電流密度に制御した金属イオンの注入量を制御することによって、前記A $1_xO_y$ 層の一部をスパッタリングし、該A $1_xO_y$ パターンを任意の形状に微細加工して、全体と局部両方のパタ
- 10 ーンを自在に制御することによって、ナノオーダーサイズの微細構造体及び/又は電子回路をSiウェハー基板全面に効率よく形成することができる請求の範囲第7項に記載の無機多層レジストのイオンビーム微細加工方法。
- - 10. 前記SiTモルファス層の厚みを制御することによって、前記A1層表面に形成されるA1 $_x$ O $_y$ の大きさを制御できる請求の範囲第7項に記載の無機多層レジストのイオンビーム微細加工方法。
- 20 11. 前記Si<sub>x</sub>O<sub>y</sub>及びAl<sub>x</sub>O<sub>y</sub>に置換される部分の大きさ及び前記 ドライエッチングによる除去量を制御することによって前記Siウェ ハー基板表面を、ナノオーダーサイズのネガ型、ポジ型のいずれにも 加工することができる請求の範囲第6項に記載の無機多層レジストの イオンビーム微細加工方法。
- **25** 12. 前記 $Si_xO_y$ 及び $Al_xO_y$ に置換される部分の大きさ及び前記ドライエッチングによる除去量を制御することによって前記Siウェ

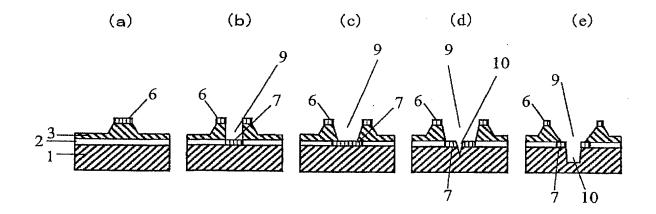
ハー基板表面を、ナノオーダーサイズのネガ型、ポジ型のいずれにも 加工することができる請求の範囲第7項に記載の無機多層レジストの イオンビーム微細加工方法。

- 13. 前記反応性エッチングガスに、BiF3又はXeF2を用いる請求の範囲第6項に記載の無機多層レジストのイオンビーム微細加工方法。
  - 14. 前記反応性エッチングガスに、BiF3又はXeF2を用いる請求の範囲第7項に記載の無機多層レジストのイオンビーム微細加工方法。
- 10 15. 請求の範囲第1項乃至第14項のいずれかの方法により製作された半導体デバイス。
  - 16.請求の範囲第1項乃至第14項のいずれかの方法により製作された量子デバイス。
- 17. 請求の範囲第1項乃至第14項のいずれかの方法により製作されたマイクロマシーンコンポーネント。
  - 18.請求の範囲第1項乃至第14項のいずれかの方法により製作された微細構造体。

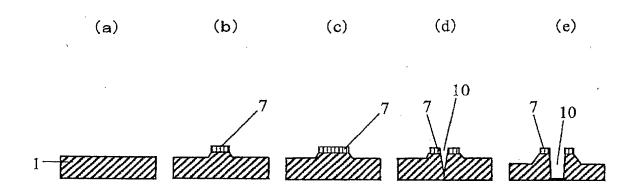
第1図



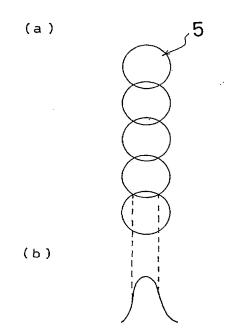
第2図



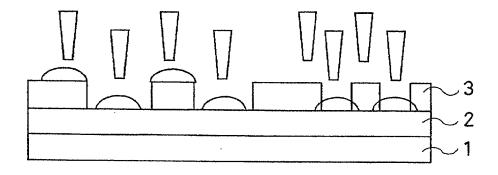
第3図



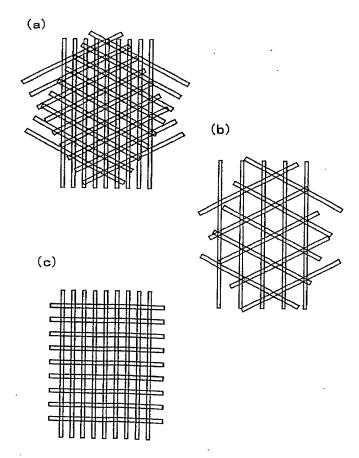
第4図



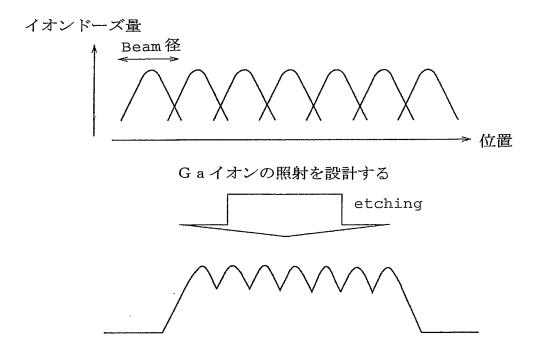
第5図



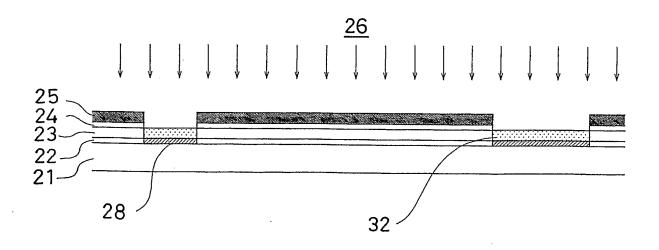
第6図

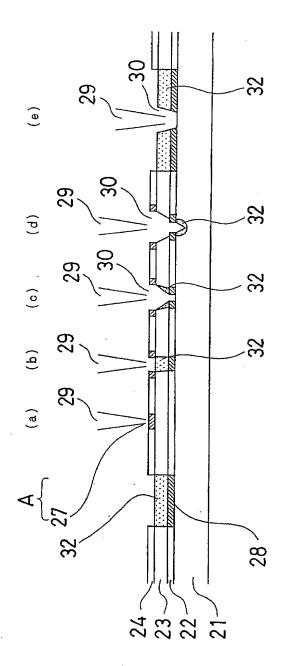


## 第7図

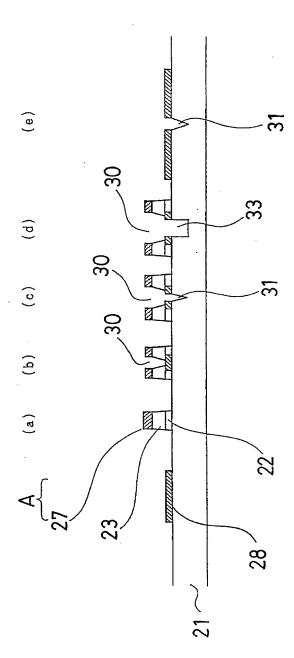


第8図



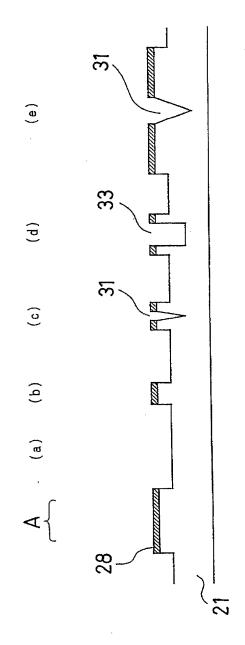


第9図



第10図

.6 / 1 0



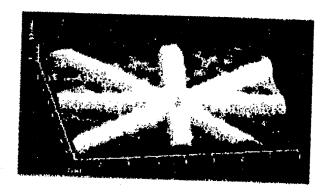
7/10

第12図

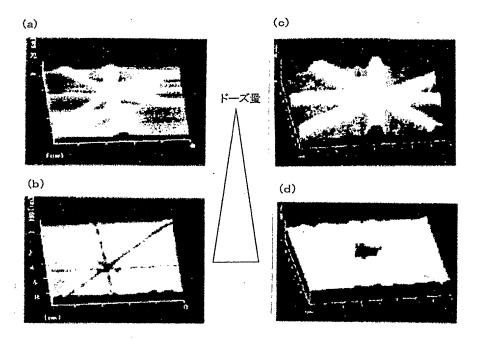
(a)



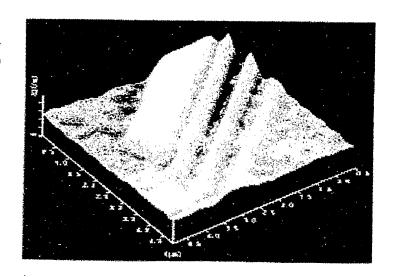
(b)



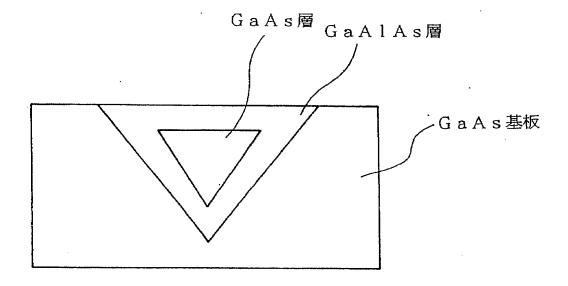
第13図



第14図



第15図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/12919

	A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl <sup>7</sup> H01L21/302				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC					
	S SEARCHED				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  Int.Cl <sup>7</sup> H01L21/302					
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched					
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003					
Electronic d	ata base consulted during the international search (nam	e of data base and, where practicable, sea	rch terms used)		
C. DOCU	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where ap		Relevant to claim No.		
A	EP 476801 A (MITSUBISHI DENK 25 March, 1992 (25.03.92),	I KABUSHIKI KAISHA),	1-18		
	Column 2, line 56 to column 1	.3, line 22			
	& JP 04-130613 A				
A	JP 06-310491 A (NEC Corp.),		1-18		
	04 November, 1994 (04.11.94),				
	Par. Nos. [0007] to [0016] (Family: none)				
A	JP 61-246632 A (MITSUBISHI DE	NKI KABUSHIKI KAISHA)	1-18		
A	14 November, 1986 (14.11.86),		1 10		
	Page 2, upper right column, l upper left column, line 3	ine 17 to page 3,			
	(Family: none)				
			:		
Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.					
"A" docum	l categories of cited documents: ent defining the general state of the art which is not	"T" later document published after the into priority date and not in conflict with the	he application but cited to		
conside	ered to be of particular relevance document but published on or after the international filing	understand the principle or theory und "X" document of particular relevance; the	claimed invention cannot be		
date "L" docum	ent which may throw doubts on priority claim(s) or which is	considered novel or cannot be considered step when the document is taken alone	e		
cited to special	o establish the publication date of another citation or other reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the considered to involve an inventive ste	p when the document is		
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		combined with one or more other such combination being obvious to a person			
"P" document published prior to the international filing date but later "&" document member of the same patent family than the priority date claimed					
Date of the	actual completion of the international search	Date of mailing of the international sear 25 March, 2003 (25.			
TOW	March, 2003 (10.03.03)	25 March, 2005 (25.	. 03.03/		
Name and mailing address of the ISA/		Authorized officer			
Japanese Patent Office					
Facsimile No		Telephone No.			

	属する分野の分類(国際特許分類(IPC)) H01L21/302		-		
B. 調査を行	 テった分野				
調査を行ったよ	最小限資料(国際特許分類(IPC))				
Int. C1. 7	H01L21/302				
	•				
•					
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの					
日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2003年					
日本国登録実用新案公報 1994-2003年					
日本国実用新案登録公報 1996-2003年					
国際調査で使用	用した電子データベース (データベースの名称、	調査に使用した用語)			
	•				
C. 関連する   引用文献の	ると認められる文献		関連する		
カテゴリー*	   引用文献名 及び一部の箇所が関連する。	ときは、その関連する箇所の表示	講求の範囲の番号		
A	EP 476801 A(MITSUBISHI	DENKT KABUSHTKTGATSHA)	1-18		
	1992.03.25 第2欄第56行~第13欄第	•			
A	JP 06-310491 A(日本電	5気株式会社)1994.11.04	1 - 18		
·	第7~16段落(ファミリーなし)	•	,		
A	JP 61-246632 A(三菱		1 - 18		
	第2頁右上欄第17行~第3頁左上欄第	お3付(ノアミリーなし)	1		
ı					
□ C欄の続き	きにも文献が列挙されている。	□ パテントファミリーに関する別	紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー の日の後に公表された文献					
「A」特に関連	車のある文献ではなく、一般的技術水準を示す	「T」国際出願日又は優先日後に公表さ			
もの 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論					
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 の理解のために引用するもの 以後に公表されたもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発			当該文献のみで発明		
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行の新規性又は進歩性がないと考えられるもの			えられるもの		
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以					
文献(理由を付す) 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに 「〇」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 よって進歩性がないと考えられるもの					
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 「&」同一パテントファミリー文献					
国際調査を完了した日. 国際調査報告の発送日 のち のつ のの					
	10.03.03	EDWARD SOUTH SOUTH	03.03		
国際調本機関の	D名称及びあて先	特許庁審査官(権限のある職員)	4R 9055		
日本国特許庁(ISA/JP)		今 井 淳 一	411 0000		
郵便番号100-8915			<b>中</b> 始		
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		電話番号 03-3581-1101	内線 6376		